

文章编号: 1006-9941(2018)07-0578-07

1,4-二硝氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑及其含能盐的合成、表征及性能

李亚南, 常佩, 陈涛, 胡建建, 王彬, 张红武, 李普瑞, 王伯周

(西安近代化学研究所 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以自制的 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DADNP)为原料,经硝化反应合成了 1,4-二硝氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNANP),DNANP 与有机胺经中和、复分解等反应制备了 12 种有机含能盐,采用红外光谱、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、元素分析及质谱等方法表征了目标物的结构;获得了 DNANP· CH_3COOH 的单晶并进行了晶体结构解析;采用 DSC 分析了 DNANP 及其含能盐的热性能。采用 Gaussian 09 程序的 CBS-4M 方法和 Kamlet-Jacobs 爆轰方程预估了目标化合物的爆轰性能。结果表明, DNANP 及其 12 种含能盐的热分解峰温度分别为 133.28, 176.66, 178.45, 155.52, 156.90, 144.78, 160.86, 155.60, 159.05, 198.90, 158.10, 173.06 $^\circ\text{C}$ 和 157.41 $^\circ\text{C}$; 其密度介于 1.71~1.92 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速介于 7.690~9.463 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压介于 25.9~41.8 GPa, 表明, DNANP 及其有机含能盐是一类性能较好的高能量密度材料。

关键词: 含能盐; 1,4-二硝氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑; 合成; 性能**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.005

1 引言

近年来,氮杂芳环含能化合物及富氮离子盐衍生物的设计、合成及性能研究受到含能材料研究者的广泛关注^[1-4],该类化合物因分子结构中含有大量的 C=N、N—N、N=N 键,普遍具有高的正生成热,高氮、低碳氢含量的特点使化合物更容易达到氧平衡,同时,较高氮含量使该类化合物分解产物主要为清洁无污染的氮气,且产气量较大,未来在高能混合炸药、低特征信号推进剂和气体发生剂等含能材料领域具有广阔的应用前景^[5-7]。1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DADNP)是一种性能优良的富氮、稠环含能化合物,其密度为 1.85 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,氮含量为 49.12%,热分解温度为 232 $^\circ\text{C}$,爆热为奥克托今(HMX)的 104%^[8]。利用其结构中氨基的反应活性,可进一步形成硝氨基、三硝乙氨基、偶氮基等含能基团,从而设计合成出结构多样、性能优良的含能衍生物^[9-11]。

西安近代化学研究所^[12-13]于 2014 年首先设计并成功合成了 1,4-二硝氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑

(DNANP),随后美国 Jean'ne M. Shreeve 课题组^[14]报道了 DNANP 及其部分含能盐的合成及性能。DNANP 的密度 1.92 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,氮氧含量高达 84.3%,爆速 9.432 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 41.8 GPa,生成热 693.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆热 7348 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,能量水平明显优于 HMX。DNANP 作为一种综合性能优良的新型含能化合物,未来在含能材料领域具有潜在的应用前景。

本研究以自制的 DADNP 为原料,经硝化、中和、复分解等反应合成出高能材料 DNANP^[14]及其系列含能盐——铵盐、胍盐、羟胺盐、氨基胍盐、三氨基胍盐、二氨基四唑盐、二胍基四嗪盐、碳酰胍盐、脒基脒盐、氨基脒盐、二氨基咪唑盐、草酰胍盐样品,并表征其结构;利用差示扫描量热法研究了化合物的热性能;采用 Gaussian 09 程序^[15]中的 CBS-4M 方法和 Kamlet-Jacobs 爆轰方程^[16]预估了目标化合物的爆轰性能,为其进一步测试及应用提供基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

碳酸氢钠、浓氨水(质量分数 26%~28%)、水合肼(质量分数 80%)、羟胺水溶液(质量分数 50%)、甲醇、三氟乙酸等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;浓硫酸(95%~98%),分析纯,西安福晨化学试剂有限公

收稿日期: 2017-11-24; 修回日期: 2018-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

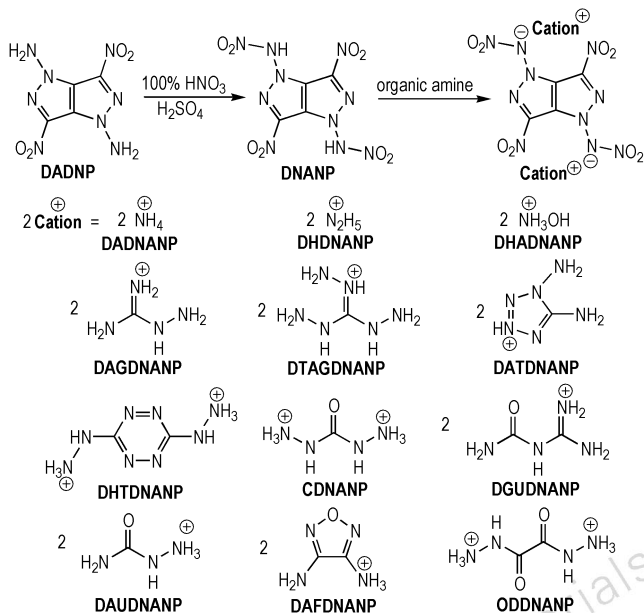
作者简介: 李亚南(1984-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

司;氨基脲盐酸盐、氨基胍碳酸盐、碳酰肼、草酰肼,分析纯,济南伟都化工试剂有限公司;100%纯硝酸、1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DADNP)^[17]、3,4-二氨基咪唑、三氨基胍硝酸盐、1,5-二氨基四唑、3,6-二胍基四嗪、脒基脲硝酸盐,均为实验室自制。

NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司; Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪,德国 Elementar 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪,日本岛津公司; DSC-204 差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司; SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司。

2.2 合成路线

以 DADNP 为原料,经硝化反应合成了 DNANP^[14],DNANP 与有机胺发生中和、复分解等反应制备了 12 种有机含能盐,合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic routes of DNANP and its energetic salts

2.3 实验过程

2.3.1 DNANP 的合成^[14]

室温下,将 0.456 g(2 mmol) DADNP、50.0 mL 浓硫酸加入反应瓶中,搅拌 30 min 完全溶解后,冰盐浴冷却至 $-15\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,缓慢滴加 10.0 mL 100%纯硝酸,控制体系温度不高于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,加完后维持 $-15\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h,向体系中加入 50.0 mL 冷的三氟乙酸,搅拌 5 min,低温快速过滤、三氟乙酸洗涤、真空干燥得 0.59 g 淡灰色固体,收率为 92.8%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.87 (s, 2H, 2NH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.60, 133.44; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3216, 1633, 1556, 1422, 1376, 1359, 1297, 1187, 1112, 1056, 926, 822; Anal. calcd. for $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ (%): C 15.10, H 0.63, N 44.03; found C 15.21, H 0.54, N 44.15; MS(ESI) m/z : 317.1[M-H]⁻。

2.3.2 DADNANP 的合成

室温下,将 0.159 g(0.5 mmol) DNANP、5.0 mL 甲醇加入反应瓶中,搅拌完全溶解后,缓慢滴加 0.27 g(2 mmol)浓氨水,加完后室温反应 1 h,冷却、过滤、甲醇洗、干燥得 0.16 g 黄色固体,收率为 90.9%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.10 (s, 2NH₄⁺); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.49, 133.21; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3223, 3052, 1534, 1496, 1419, 1381, 1322, 1263, 1194, 1118, 908, 831; Anal. calcd. for $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_8$ (%): C 13.64, H 2.29, N 47.73; found C 13.74, H 2.36, N 47.65。

2.3.3 DHDNANP 的合成

室温下,将 0.159 g(0.5 mmol) DNANP、5.0 mL 甲醇加入反应瓶中,冰水浴降温至 $0\sim5\text{ }^{\circ}\text{C}$,滴加 0.063 g(1 mmol)80%的水合肼,加完后升至室温反应 1 h,冷却、过滤、甲醇洗、干燥得 0.17 g 黄色固体,收率为 89.0%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.06 (s, 2N₂H₅⁺); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.49, 133.19; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3329, 3275, 3199, 1616, 1535, 1495, 1374, 1321, 1275, 1199, 1127, 1095, 963, 901, 830; Anal. calcd. for $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_8$ (%): C 12.57, H 2.64, N 51.31; found C 12.67, H 2.57, N 51.42。

2.3.4 DHADNANP 的合成

室温下,将 0.159 g(0.5 mmol) DNANP、6.0 mL 甲醇加入反应瓶中,冰水浴降温至 $0\sim5\text{ }^{\circ}\text{C}$,滴加 0.066 g(1 mmol)50%的羟胺水溶液,加完后升温至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h,过滤,滤液蒸除溶剂、干燥得 0.18 g 黄色固体,收率为 93.8%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.02 (s, 2NH₃OH⁺); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.48, 133.19; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3440, 3149, 3051, 3002, 1551, 1533, 1496, 1420, 1383, 1323, 1278, 1203, 1151, 1122, 993, 908, 833;

Anal. calcd. for $C_4H_8N_{12}O_{10}$ (%): C 12.51, H 2.10, N 43.75; found C 12.62, H 2.04, N 43.83。

2.3.5 DAGDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、5.0 mL 甲醇和 0.136 g (1 mmol) 氨基胍碳酸盐加入反应瓶中,搅拌 10 min 后,缓慢升温至 55 °C 反应 1 h,直到体系无气泡产生,冷却、过滤、干燥得 0.22 g 黄色固体,收率为 94.4%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 4.68 (s, 4H, $2NH_2^+$), 6.75 (s, 4H, $2NH_2$), 7.26 (s, 4H, $2NH_2$), 8.58 (s, 2H, 2NH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.49, 133.19, 159.23; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3405, 3267, 1679, 1609, 1529, 1488, 1449, 1379, 1314, 1288, 1207, 1122, 950, 899, 831; Anal. calcd. for $C_6H_{14}N_{18}O_8$ (%): C 15.45, H 3.03, N 54.07; found C 15.57, H 3.10, N 53.96。

2.3.6 DTAGDNANP 的合成

室温下,依次将 0.08 g (0.25 mmol) DNANP、3.5 mL 水和 0.042 g (0.5 mmol) 碳酸氢钠加入反应瓶中,搅拌 20 min 后,加入 0.084 g (0.5 mmol) 三氨基胍硝酸盐,加完后缓慢升温至 50 °C 反应 1 h,冷却、静置、过滤、干燥得 0.11 g 黄色固体,收率为 83.7%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 4.49 (s, 12H, $6NH_2$), 8.58 (s, 6H, 6NH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.48, 133.17, 159.50; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3355, 3320, 3216, 1685, 1529, 1417, 1384, 1362, 1324, 1184, 1120, 1051, 954; Anal. calcd. for $C_6H_{18}N_{22}O_8$ (%): C 13.69, H 3.45, N 58.54; found C 13.76, H 3.39, N 58.48。

2.3.7 DATDNANP 的合成

室温下,将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、6.0 mL 甲醇加入反应瓶中,搅拌溶解后,加入 0.1 g (1 mmol) DAT,升温至 55 °C 反应 1 h,冷却、过滤、干燥得 0.22 g 微黄色固体,收率为 84.9%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.72 (s, $2DATH^+$); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.56, 133.34, 154.04; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3363, 3281, 2959, 2861, 2700, 1726, 1541, 1426, 1385, 1328, 1270, 1191, 1119, 927; Anal. calcd. for $C_6H_{10}N_{22}O_8$ (%): C 13.90, H 1.94, N 59.46; found C 13.83, H 2.05, N 59.53。

2.3.8 DHTDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、

5.0 mL 甲醇和 0.072 g (0.5 mmol) 3,6-二胍基四嗪加入反应瓶中,搅拌 10 min 后,缓慢升温至 50 °C 反应 1.5 h,冷却、过滤、干燥得 0.19 g 黄褐色固体,收率为 82.6%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.68 (s, DHT^{2+}); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.48, 133.20, 161.65; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3544, 3357, 3111, 2912, 2690, 1544, 1504, 1383, 1342, 1299, 1124, 1051, 1007, 937; Anal. calcd. for $C_6H_8N_{18}O_8$ (%): C 15.66, H 1.75, N 54.78; found C 15.74, H 1.68, N 54.87。

2.3.9 CDNANP 的合成

室温下,将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、6.0 mL 甲醇加入反应瓶中,搅拌溶解后,加入 0.045 g (0.5 mmol) 碳酰胍,加完后升温至 50 °C 反应 1 h,冷却、过滤、干燥得 0.17 g 淡黄色固体,收率为 84.2%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 9.40 (s, CH^{2+}); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.48, 133.19, 157.95; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3375, 3299, 3068, 1724, 1597, 1546, 1509, 1382, 1321, 1290, 1189, 1127, 972, 904, 830; Anal. calcd. for $C_5H_8N_{14}O_9$ (%): C 14.71, H 1.98, N 48.04; found C 14.65, H 2.04, N 48.15。

2.3.10 DGUDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、7.5 mL 水和 0.084 g (1 mmol) 碳酸氢钠加入反应瓶中,搅拌至体系无气泡,加入 0.165 g (1 mmol) 脒基胍硝酸盐,升温至 50 °C 反应 1.5 h,冷却、过滤、干燥得 0.22 g 黄色固体,收率为 84.3%。

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.13 (s, 4H, $2NH_2^+$), 8.04 (s, 8H, $4NH_2$), 9.60 (s, 2H, 2NH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.49, 133.20, 154.80, 155.82; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3445, 3354, 3302, 3197, 1733, 1694, 1656, 1592, 1526, 1492, 1417, 1380, 1320, 1283, 1215, 1130, 1075, 902, 833; Anal. calcd. for $C_8H_{14}N_{18}O_{10}$ (%): C 18.40, H 2.70, N 48.27; found C 18.51, H 2.64, N 48.33。

2.3.11 DAUDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、6.0 mL 水和 0.084 g (1 mmol) 碳酸氢钠加入反应瓶中,搅拌 15 min 后,待体系无气泡产生时,加入 0.112 g (1 mmol) 氨基脒盐酸盐,升温至 50 °C 反应 1 h,浓缩、

冷却、过滤、干燥得 0.15 g 黄色固体,收率为 64.1%。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 6.58 (s, 4H, 2NH₂), 8.60 (s, 2H, 2NH₂), 9.72 (s, 6H, 2NH₃⁺); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.48, 133.19, 158.28; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3478, 3379, 3183, 2923, 1709, 1611, 1536, 1419, 1384, 1322, 1279, 1202, 1122, 1023, 903, 829; Anal. calcd. for C₆H₁₂N₁₆O₁₀ (%): C 15.39, H 2.58, N 47.86; found C 15.49, H 2.52, N 47.94。

2.3.12 DAFDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、5.0 mL 甲醇和 0.1 g (1 mmol) 3,4-二氨基咪唑加入反应瓶中,搅拌 10 min 后,缓慢升温至 55 °C 反应 1 h,蒸除溶剂,加入 3.0 mL 乙酸乙酯搅拌,过滤、干燥得 0.23 g 淡灰色固体,收率为 88.8%。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 5.73 (s, 2AFH⁺); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.50, 133.22, 150.18; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3426, 3322, 3261, 3198, 1645, 1589, 1475, 1352, 1299, 974, 861; Anal. calcd. for C₈H₁₀N₁₈O₁₀ (%): C 18.54, H 1.94, N 48.65; found C 18.63, H 1.87, N 48.76。

2.3.13 ODDNANP 的合成

室温下,依次将 0.159 g (0.5 mmol) DNANP、5.0 mL 甲醇和 0.059 g (0.5 mmol) 草酰肼加入反应瓶中,搅拌 10 min 后,缓慢升温至 55 °C 反应 1 h,冷却、过滤、干燥得 0.20 g 淡黄色固体,收率为 91.7%。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 9.84 (s, ODH²⁺); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.49, 133.19, 157.40; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3243, 3128, 1696, 1607, 1530, 1385, 1317, 1273, 1200, 1122, 1040, 909, 830; Anal. calcd. for C₆H₈N₁₄O₁₀ (%): C 16.52, H 1.85, N 44.95; found C 16.60, H 1.92, N 44.86。

3 结果与讨论

3.1 目标物的合成

考察了纯硝酸、硝酸/醋酐、N₂O₅、硝酸/三氟乙酸、硝硫混酸等不同硝化剂体系对合成 DNANP 的影响,结果显示,DADNP 与硝硫混酸在极低温度条件下 (-15 ~ -10 °C),经硝化反应可有效地生成 DNANP,且由于 DNANP 极易吸潮,因此,过滤后处理过程中必须保持低温,产物快速转移至碱性真空干燥器中干燥、

保存。利用 DNANP 分子结构中活泼氢的酸性特点,与有机胺经中和、复分解等反应制备了 12 种 DNANP 含能盐。

3.2 DNANP 的晶体结构解析

选取尺寸为 0.31 mm × 0.26 mm × 0.14 mm 的单晶,放置于 Bruker SMART APE II CCD 的 X-射线单晶衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 为光源,以 ω - θ 扫描方式,在 296(2) K, $3.27^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 范围内共收集 4121 个衍射点,其中 1546 [$R_{\text{int}} = 0.0243$] 个独立衍射点,所有计算由 SHELXL 97 程序包解出,非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正,数据经 L_p 因子及经验吸收校正。晶体结构由直接法和 Fourier 合成法解出,经全矩阵最小二乘法对 F^2 进行修正。DNANP · CH₃COOH 的晶体结构及衍射参数见表 1。

表 1 DNANP · CH₃COOH 的晶体结构及衍射参数

Table 1 Crystallographic structure and refinement parameters of DNANP · CH₃COOH

compounds	DNANP · CH ₃ COOH
crystal color	colorless
crystal system	Monoclinic
space group	$P2(1)/c$
$a / \text{Å}$	12.638(4)
$b / \text{Å}$	6.3260(19)
$c / \text{Å}$	11.034(3)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	99.511(5)
$\gamma / (^\circ)$	90
$V / \text{Å}^3$	870.0(5)
Z	4
$D_c / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.673
μ / mm^{-1}	0.157
$F(000)$	448
GOF on F^2	1.078
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1402$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.1502$

DNANP · CH₃COOH 的晶体结构及晶胞堆积图分别如图 1、图 2 所示。从图 1 和图 2 中可以看出, DNANP 晶体中结合了一个的乙酸分子,吡唑环和环外 C—NO₂ 中所有碳氮键的键长均介于 C=N 双键 (1.27 Å) 和 C—N 单键 (1.48 Å) 之间,而 C(1)—C(1)#1 和 C(1)—C(2)#1 的键长分别为 1.362(5) Å 和 1.408(3) Å,介于 C=C 双键 (1.32 Å) 和 C—C 单键 (1.53 Å) 之间,晶体结构解析显示,由于共轭效应,吡唑并吡唑环和两个环上 C—NO₂ 的所有原子几乎处在同一平

面上,彼此间的二面角接近 0° 或 180° ;二面角 $N(2)-N(3)-N(4)-N(5)$ 和 $C(1)-N(3)-N(4)-N(5)$ 分别为 $-102.5(2)^\circ$ 和 $69.5(3)^\circ$,表明两个 N—硝胺基所在的平面与吡唑并吡唑环平面呈现一定的夹角。同时由于 DNANP 分子中亚氨基和乙酸分子中羟基等活性氢的存在,晶体中存在较丰富的氢键作用。

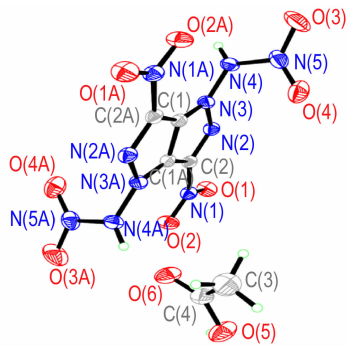


图 1 DNANP · CH₃COOH 的单晶结构

Fig. 1 Single crystal structure of DNANP · CH₃COOH

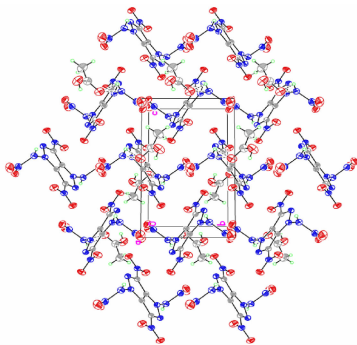


图 2 DNANP · CH₃COOH 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of molecule DNANP · CH₃COOH in the crystal lattice

3.3 DNANP 及其含能盐的热性能

采用 DSC 方法研究了 DNANP 及 12 种含能盐的热稳定性(条件:动态氮气气氛,压力为 0.1 MPa,温度范围 25~500 $^\circ\text{C}$,升温速率 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试样量 0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘),结果如图 3 所示。

从图 3 中所有化合物的热分解曲线可以看出, DNANP 及其含能盐都没有吸热熔化峰,只存在放热分解峰,表明所有化合物的热分解没有经历吸热熔化的相变过程,而是固相直接分解。DNANP 的热分解峰温为 133.28 $^\circ\text{C}$,将其与不同有机碱发生反应形成相应的铵盐、胍盐、羟胺盐、氨基胍盐、三氨基胍盐、

1,5-二氨基四唑盐、3,6-二胍基四嗪盐、碳酰胍盐、脒基脒盐、氨基脒盐、3,4-二氨基咪唑盐和草酰脒盐等 12 种高氮含能盐化合物后,12 种含能盐较母体化合物 DNANP 均表现出更好的热稳定性,热分解峰温度分别提高了 43.38, 45.17, 22.24, 23.62, 11.50, 27.58, 22.32, 25.77, 65.62, 24.82, 39.78 $^\circ\text{C}$ 和 24.13 $^\circ\text{C}$ 。由此可见,通过将含酸性氢的含能化合物转化成相应的含能盐,使目标化合物形成丰富的分子内或者分子间氢键作用,有望显著降低化合物酸性,进一步改善化合物的热稳定性。

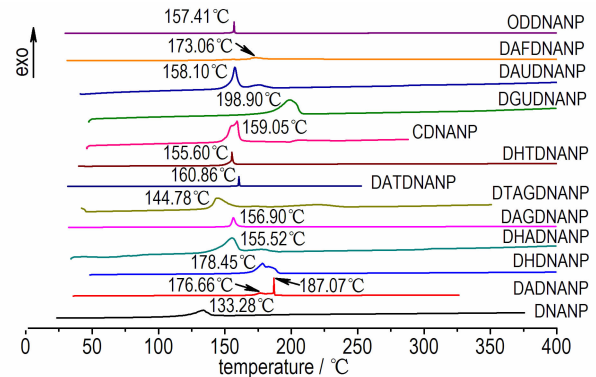


图 3 DNANP 及其含能盐的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of DNANP and its energetic salts

3.4 DNANP 及其含能盐的爆轰性能

DNANP 是一种白色粉状固体,其含能盐大多为淡黄色至黄褐色粉状固体,可溶于二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺等。采用 Gaussian 09 程序中的密度泛函理论(DFT),获得了 B3LYP/6-31G** 水平下所有化合物的稳定优化构型,利用 Monte-Carlo 法^[18]和 CBS-4M 方法^[19]分别计算了化合物的密度和固相生成热;基于密度和生成热,利用 Kamlet-Jacobs 爆轰方程^[15]预估了 DNANP 及其含能盐的爆轰性能, DNANP 及其含能盐与 TNT、RDX、HMX 的性能对比见表 2。

由表 1 的结果可以看出, DNANP 及其含能盐的固相生成热普遍较高(脒基脒盐除外, 105.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),介于 285.9~1444.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其中 1,5-二氨基四唑盐具有最高的生成热 1444.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远高于常用硝胺炸药 RDX(92.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和 HMX(104.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); DNANP 及其胍盐、羟胺盐的爆速、爆压和爆热均明显高于 HMX,表现出优异的爆轰性能水平,而其余含能盐的爆轰性能水平大多与 RDX 相当。因此,将 DNANP 及其含能盐作为一类新型高能量密度材料应用于火炸药配方,有望改善配方的综合能量性能。

表 2 DNANP 及其含能盐的性能

Table 2 The properties of DNANP and its energetic salts

Compounds	N/%	OB/%	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\Delta H_f(s)/kJ \cdot mol^{-1}$	$D/km \cdot s^{-1}$	p/GPa	$Q/kJ \cdot kg^{-1}$	IS/J
DNANP	44.01	-5.0	1.92	693.7	9.432	41.8	7348	2
DADNANP	47.70	-18.2	1.82	450.8	8.926	36.3	6360	10
DHDNANP	51.28	-20.9	1.86	769.3	9.283	39.7	6818	6
DHADNANP	43.73	-8.3	1.87	579.0	9.463	41.4	7188	7
DAGDNANP	54.04	-37.7	1.72	645.8	8.192	29.5	5528	28
DTAGDNANP	58.52	-39.5	1.71	1108.9	8.446	31.3	5877	10
DATDNANP	59.43	-27.8	1.81	1444.3	8.783	35.0	6349	6
DHTDNANP	54.75	-27.8	1.77	910.8	8.405	31.6	5882	10
CDNANP	48.02	-19.6	1.77	285.9	8.391	31.5	5577	26
DGUDNANP	48.25	-39.8	1.71	105.6	7.690	25.9	4663	15
DAUDNANP	47.84	-27.3	1.80	409.7	8.559	33.1	5750	16
DAFDNANP	48.62	-34.0	1.73	1259.8	8.463	31.6	6753	14
ODDNANP	45.46	-31.8	1.75	434.9	8.289	30.5	5707	28
TNT ^[20]	18.50	-74.0	1.64	-67.0	6.950	19.0	4222	15
RDX ^[21]	37.84	-21.6	1.80	92.6	8.754	34.7	5355	7
HMX ^[21]	37.84	-21.6	1.90	104.8	9.100	39.3	5695	7

Note: N, nitrogen content. OB, oxygen balance. ρ , density. $\Delta H_f(s)$, heat of formation. D , detonation velocity. p , detonation pressure. Q , heat of detonation. IS, impact sensitivity.

4 结 论

(1) 以自制的 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑为原料,合成了 DNANP 及其 12 种含能盐,并对目标化合物的结构进行了表征。

(2) 采用 DSC 方法研究了 DNANP 及其胍盐、胍盐、羟胺盐、氨基胍盐、三氨基胍盐、二氨基四唑盐、二胍基四唑盐、碳酰胍盐、脒基脒盐、氨基脒盐、二氨基咪唑盐和草酰胍盐等 12 种高氮含能盐的热性能,结果表明,12 种含能盐较 DNANP 的热分解峰温度分别提高了 43.38, 45.17, 22.24, 23.62, 11.50, 27.58, 22.32, 25.77, 65.62, 24.82, 39.78 °C 和 24.13 °C, 含能盐较 DNANP 表现出更好的热稳定性。

(3) DNANP 及其含能盐(脒基脒盐除外)的生成热介于 285.9~1444.3 kJ·mol⁻¹, 远高于常用硝胺炸药 RDX(92.6 kJ·mol⁻¹)和 HMX(104.8 kJ·mol⁻¹)。

(4) DNANP 及其胍盐、羟胺盐的爆速、爆压和爆热均明显高于 HMX, 表现出优异的爆轰性能水平,有望应用于火炸药配方,显著改善配方的综合性能。

参考文献:

- [1] Gao Hai-xiang, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] 王子俊, 葛忠学, 邱少君, 等. 1,1'-二(硝氧甲基)-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑的合成及性能[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(5): 14-19.
- [3] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联唑类含能化合物及其含能盐研究进展[J]. *含能材料*, 2015, 23(3): 291-301.
- [4] Zhang Qing-hua, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [5] Li Yu-chuan, Liu Wei, Pang Si-ping. Synthesis and characterization of 5-nitro-2-nitratomethyl-1,2,3,4-tetrazole: a high nitrogen energetic compound with good oxygen balance[J]. *Molecules*, 2012, 17(5): 5040-5049.
- [6] Dippold A A, Klapötke T M, Oswald M. Asymmetrically substituted 5,5'-bistriazoles-nitrogen rich materials with various energetic functionalities[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(31): 11136-11145.
- [7] Fischer N, Izsák D, Klapötke T M, et al. The chemistry of 5-(tetrazol-1-yl)-2H-tetrazole: an extensive study of structural and energetic properties[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(27): 8948-8957.
- [8] Philip F P, Gregory S L, Alexander R M, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimi Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [9] Yongxing Tang, Hongwei Yang, Bo Wu, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N₁₁ energetic salt[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(18): 4875-4877.
- [10] Göbel M, Klapötke T M. Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl

- functionality[J]. *Advance Functional Materials*, 2009, 19(3): 347-365.
- [11] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino) tetrazole: high sensitivity and superior explosive performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10299-10302.
- [12] 李亚南, 王伯周, 廉鹏, 等. 1,4-二硝氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑化合物: ZL 201418000726.6[P], 2014.
Li Ya-nan, WANG Bo-zhou, LIAN Peng, et al. 1,4-Dinitramino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole compound: ZL 201418000726.6[P], 2014.
- [13] Ya-nan LI, Bo-zhou WANG, Yuan-jie SHU, et al. Synthesis and property of 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole and its derivatives[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2): 321-331.
- [14] Ping Yin, Jiaheng Zhang, Mitchell L A, et al. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based multipurpose energetic materials through versatile N-functionalization strategies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 12895-12897.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al, Gaussian 09[CP], Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Chemistry Physical*, 1968, 48(1): 23-35.
- [17] 李亚南, 唐婷, 廉鹏, 等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(LLM-119)的合成、热性能及量子化学研究[J]. *有机化学*, 2012, 32(3): 580-588.
Li Ya-nan, TANG Ting, LIAN Peng, et al. Synthesis, thermal performance and quantum chemistry study on 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole(LLM-119)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(3): 580-588.
- [18] Rice B M, Hare J J, Byrd E F E. Accurate predictions of crystal densities using quantum mechanical molecular volumes [J]. *Journal of Chemistry Physical A*, 2007, 111(42): 10874-10879.
- [19] Montgomery J A, Frisch M J, Ochterski J W, et al. A complete basis set model chemistry VII. use of the minimum population localization method [J]. *Journal of Chemistry Physical*, 2000, 112: 6532-6542.
- [20] Zhang Y Q, Guo Y, Joo Y H, et al. 3,4,5-Trinitropyrazole-based Energetic Salts [J]. *Chemistry-European Journal*, 2010, 16: 10778-10784.
- [21] Mayer R, Köhler J, Homburg A. Explosive. 6th ed[M]. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2007, ISBN 9783527316564.

Synthesis, Characterization and Properties of 1,4-Dinitramino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole and Its Energetic Salts

LI Ya-nan, CHANG Pei, CHEN Tao, HU Jian-jian, WANG Bin, ZHANG Hong-wu, LI Pu-ru, WANG Bo-zhou

(State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using self-synthetic 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole as raw material, a high energy material 1,4-dinitramino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole (DNANP) was synthesized via the nitration. Its twelve organic energetic salts were prepared via the neutralization and metathesis reactions of DNANP and organic amine. The structures of target compounds were characterized by IR spectrometry, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elemental analyses, mass spectrometry etc. The single crystal of DNANP \cdot CH_3COOH was obtained and the crystal structure was analyzed. The thermal performances of DNANP and its energetic salts were analyzed by DSC. The detonation performances of target compounds were predicted using CBS-4M method of Gaussian 09 program and Kamlet-Jacobs equations. Results show that thermal decomposition peak temperatures of DNANP and its twelve energetic salts are 133.28, 176.66, 178.45, 155.52, 156.90, 144.78, 160.86, 155.60, 159.05, 198.90, 158.10, 173.06 $^\circ\text{C}$ and 157.41 $^\circ\text{C}$, respectively. Their densities are from 1.71 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ to 1.92 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, the detonation velocities are from 7.690 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ to 9.463 $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ and the detonation pressures are from 25.9 GPa to 41.8 GPa, indicating that DNANP and its organic energetic salts are high energy density materials with good properties.

Key words: energetic salts; 1,4-dinitramino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole; synthesis; properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.005